



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Off nlegungsschrift**
⑩ **DE 198 26 715 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 C 69/54
C 07 C 69/587
C 07 C 43/16
C 08 F 20/06
C 08 F 16/12

⑲ Aktenzeichen: 198 26 715.0
⑳ Anmeldetag: 16. 6. 98
㉑ Offenlegungstag: 28. 1. 99

DE 198 26 715 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:
197 31 159.8 21. 07. 97
⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Paulus, Wolfgang, Dr., 55128 Mainz, DE; Königer,
Rainer, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Kahmen,
Martin aus dem, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE;
Kratz, Detlef, Dr., 69121 Heidelberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Strahlungshärtbare Verbindungen auf Basis von 2,4-Diethyloctandiol
⑤⑦ Verbindung aus einem Alkohol a) und einer mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b), dadurch gekennzeichnet, daß Alkohol a) ausgewählt ist aus 2,4-Diethyloctan-1,5-diol oder dessen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische alkoxylierten Derivate und es sich bei mindestens einer der b₁) Komponenten b) um eine organische Verbindung b₁) mit bis zu 30 C-Atomen und mindestens einer ethylenisch ungesättigten, radikalisch copolymerisierbaren Gruppe handelt.

DE 198 26 715 A 1

Beschreibung

Radikalisch oder kationisch copolymerisierbare Verbindungen werden bekannterweise als Beschichtungsmittel verwendet. Geeignet sind im Prinzip hoch- oder höhermolekulare Verbindungen, welche nach dem Auftragen leicht, z. B. durch Bestrahlung mit energiereichem Licht, zu Beschichtungen mit zufriedenstellenden mechanischen Eigenschaften aushärtbar sind. Andererseits darf jedoch die Viskosität dieser Verbindungen nicht zu hoch sein, da eine gute Auftragbarkeit und Verteilung auf der zu beschichtenden Oberfläche gewährleistet sein muß. Aus diesem Grunde werden oft niedermolekulare radikalisch oder kationisch polymerisierbare Verbindungen als sog. Reaktivverdünner im Gemisch mit höhermolekularen Verbindungen verwendet, um sowohl einen guten Verlauf der Beschichtungsmittel als auch gute mechanische Eigenschaften, z. B. Härte und Elastizität, der ausgehärteten Beschichtung zu gewährleisten.

Aufgabe der Erfindung waren daher Verbindungen, welche sich als Reaktivverdünner in polymerisierbaren, insbesondere in strahlungshärtbaren Massen eignen.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen aus einem Alkohol a) und einer mit dem Alkohol reaktiven Komponente b), dadurch gekennzeichnet, daß Alkohol a) ausgewählt ist aus 2,4-Diethyloctan-1,5-diol oder dessen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische alkoxylierten Derivate und es sich bei mindestens einer der mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b) um eine organische Verbindung b₁) mit bis zu 30 C-Atomen und mindestens einer ethylenisch ungesättigten, radikalisch copolymerisierbaren Gruppe handelt.

Gegenstand der Erfindung sind auch strahlungshärtbare Massen, welche diese Verbindungen enthalten und die Verwendung dieser Verbindungen als Reaktivverdünner.

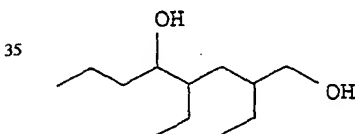
Bei der erfindungsgemäßen Verbindung handelt es sich um ein Reaktionsprodukt des Alkohols a) mit der Komponente b), wobei beide oder nur eine der Hydroxylgruppen des Alkohols a) mit b) umgesetzt sein können.

Bevorzugt handelt es sich um ein Reaktionsprodukt, bei dem beide Hydroxylgruppen des Alkohols a) mit der organischen Verbindung b₁) umgesetzt sind.

Geeignet sind auch Verbindungen, bei denen nur eine der Hydroxylgruppen mit der organischen Verbindung b₁) umgesetzt ist.

Geeignet sind auch Verbindungen, bei denen eine der Hydroxylgruppen des Alkohols a) mit der organischen Verbindung b₁) und die andere Hydroxylgruppe mit einer nicht-copolymerisierbaren organischen Verbindung mit vorzugsweise ebenfalls bis zu 30 C-Atomen, insbesondere bis zu 15 C-Atomen, umgesetzt ist. Bei der letzteren kann es sich z. B. um gesättigte aliphatische oder aromatische Carbonsäuren, welche mit der Hydroxylgruppe von a) einen Ester bilden, oder um aliphatische oder aromatische Epoxidverbindungen, welche mit der Hydroxylgruppe eine β -Hydroxyverbindung bilden, handeln.

Bei dem Alkohol a) handelt es sich um 2,4-Diethyloctan-1,5-diol der Formel



wobei die Hydroxylgruppen mit Ethylenoxid (EO) oder Propylenoxid (PO) oder deren Gemische alkoxyliert sein können.

Der Alkoxylierungsgrad der Hydroxylgruppen, definiert als Anzahl EO- und PO-Einheiten je Hydroxylgruppe beträgt vorzugsweise 0 bis 10, insbesondere 0 bis 5 und besonders bevorzugt 0 bis 3.

2,4-Diethyloctan-1,5-diol ist als solches bekannt, z. B. aus JP 05229973.

Die alkoxylierten Derivate sind in bekannter Weise durch Umsetzung von 2,4-Diethyloctan-1,5-diol mit den gewünschten Mengen Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich.

Bei b₁) handelt es sich vorzugsweise um eine Carbonsäure, ein Carbonsäurehalogenid oder ein Carbonsäureanhydrid, welche mit dem Alkohol a) zu einem Ester oder Diester umgesetzt werden.

Es kann sich bei b₁) auch um Acetylen oder Acetylenderivate handeln, welche mit a) zu den entsprechenden Vinyl-ethern umgesetzt werden.

Vorzugsweise ist b₁) eine organische Verbindung mit nicht mehr als 20, besonders bevorzugt mit nicht mehr als 15 C-Atomen.

Die organische Verbindung b₁) kann eine oder mehrere, z. B. zwei oder drei ethylenisch ungesättigte, radikalisch oder kationisch copolymerisierbare Gruppen enthalten, bevorzugt enthält b₁) eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch oder kationisch copolymerisierbare Gruppe.

Bevorzugt handelt es sich bei b₁) um Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Acetylen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung aus a) und b) handelt es sich je nach chemischer Natur von b), bzw. b₁), z. B. um eine übliche Veresterung oder Vinylierung

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind:

2,4-Diethyloctan-1,5-diol-divinylether 2,4-Diethyloctan-1,5-dioldiacrylat, 2,4-Diethyloctan-1,5-diol-dimethacrylat und die entsprechenden Acrylsäure bzw. Methacrylsäureester des alkoxylierten Alkohols a), wobei der Alkoxylierungsgrad der OH-Gruppen jeweils 0 bis 3 betragen kann und vorzugsweise 1 bis 3 Alkoxygruppen insgesamt in der Verbindung enthalten sind.

Die erfindungsgemäße Verbindung eignet sich als Reaktivverdünner in strahlungshärtbaren Massen, bei denen die Härtung (Polymerisation) der radikalisch oder kationisch polymerisierbaren Verbindungen photochemisch erfolgen kann.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Verbindung in diesen Massen kann 0,5 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der polymerisierbaren Verbindungen betragen.

Vorzugsweise liegt der Anteil der erfindungsgemäßen Verbindung nicht unter 1 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht unter 5 Gew.-% und nicht über 70 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht über 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der radikalisch polymerisierbaren Verbindungen in diesen Massen.

Als weitere polymerisierbare Verbindungen in voranstehenden Massen kommen z. B. auch Verbindungen mit einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Gruppe in Betracht.

Genannt seien z. B. C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylalkohole, ethylenisch ungesättigten Nitrile, Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen.

Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat, woraus durch Hydrolyse auch der Vinylalkohol erhalten wird.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen z. B. Vinyltoluol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Geeignete Vinylether sind z. B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexyl- und -octylether.

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und eine oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

Bevorzugte weitere polymerisierbare Verbindungen sind solche mit mehreren polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen, insbesondere (Meth)acrylatverbindungen.

Geeignete (Meth)acrylat-Verbindungen enthalten 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n dieser (Meth)acrylatverbindungen B) liegt bevorzugt unter 15 000, besonders bevorzugt unter 5000, ganz besonders bevorzugt unter 3000 g/mol und über 180 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

Als (Meth)acrylatverbindungen genannt seien (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester von mehrfunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind z. B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren höher kondensierte Vertreter, z. B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylethanol, Pentaerythrit, Ditrimehtylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierte Alkohole.

Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d. h. 1 mol Hydroxylgruppe kann vorzugsweise mit bis zu 10 mol Alkylenoxiden alkoxyliert sein.

Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)Acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

Als Polyesterole kommen z. B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.

Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie z. B. in EP 279 303 beschrieben, aus Acrylsäure, Polycarbonsäure, Polyol hergestellt werden.

Weiterhin kann es sich z. B. um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln.

Epoxid(meth)acrylate sind z. B. solche wie sie durch Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Poly- bzw. Mono- oder Diglycidylethern, wie Bisphenol-A-diglycidylether, mit (Meth)acrylsäure erhältlich sind.

Die Umsetzung ist dem Fachmann bekannt und z. B. in R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984, beschrieben.

Bei Urethan(meth)acrylaten handelt es sich insbesondere um Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Poly- bzw. Diisocyanaten (s. ebenfalls R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984).

Es können natürlich auch Mischungen verschiedener Verbindungen, insbesondere auch Mischungen der obigen (Meth)acrylatverbindungen, eingesetzt werden.

Als polymerisierbare Verbindungen kommen z. B. auch ungesättigte Polyesterharze in Betracht, welche im wesentlichen aus Polyolen, insbesondere Diolen, und Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren, bestehen, wobei eine der Veresterungskomponenten eine copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält. Z.B. handelt es sich dabei um Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Reaktivverdünner für strahlungshärtbare Massen, auf Basis von Epoxidacrylaten, z. B. Bisphenol-A-diglycidetherdiacrylat

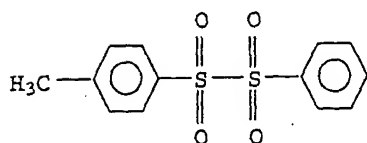
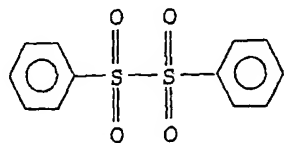
Im Falle der Strahlungshärtung wird durch UV-Licht den strahlungshärtbaren Massen vorzugsweise ein Photoinitiator zugesetzt.

Die Gesamtmenge des Photoinitiators beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der radikalisch oder kationisch polymerisierbaren Verbindungen in diesen Massen.

DE 198 26 715 A 1

Als Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation in Betracht kommen z. B. Benzophenon und Derivate davon, wie z. B. Alkylbenzophenone, halogenmethylierte Benzophenone, Michlers Keton sowie Benzoin und Benzoinether wie Ethylbenzoinether. Benzilketale wie Benzildimethylketal, Acetonphenonderivate wie z. B. Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on und Hydroxycyclohexylphenylketon. Anthrachinon und seine Derivate wie Methylantrachinon und insbesondere Acylphosphinoxide wie z. B. Lucirin TPO (2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid) und Bisacylphosphinoxide.

Photoinitiatoren für die kationische Photopolymerisation liefern bei Bestrahlung mit UV-Licht Säuren, genannt seinen z. B. Aryldiazonium-, Aryliodonium- oder Arylsulfoniumsalze, Disulfone, Diazodisulfone, Imido-triflate, Benzointosylate folgender Strukturen:



Beispielhaft seien weiterhin p-Methoxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat, Benzoldiazoniumtetrafluoroborat, Toluoldiazoniumtetrafluoroarsenat, Diphenyliodoniumhexafluoroarsenat, Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, Benzolsulfoniumhexafluorophosphat, Toluolsulfoniumhexafluorophosphat oder Degacure KI85 (Bis[4-diphenylsulfonio-phenyl]sulfid-bis-hexafluorophosphat), Isochinoliniumsalze, Phenylpyridiniumsalze oder Picoliniumsalze, wie z. B. M-Ethoxy-isochinoliniumhexafluorophosphat, N-Ethoxy-4-phenylpyridiniumhexafluorophosphat oder N-Ethoxy-2-picoliniumhexafluorophosphat genannt. Auch Ferroceniumsalze (z. B. Irgacure 261 von Ciba) oder Titanocene sind geeignet.

Die strahlungshärtbaren Massen werden zur Herstellung von Beschichtungen auf die zu beschichtenden Substrate, z. B. aus Holz, Papier, Kunststoff oder Metall aufgebracht, wobei sie für den jeweiligen Verwendungszweck übliche Zusatzstoffe enthalten können, z. B. Verlaufsmittel, Verstärker, Pigmente oder Füllstoffe.

Als mögliche Verwendungen genannt seien z. B. Schutzüberzüge, Lacke oder Klebstoffe.

Die Strahlungshärtung erfolgt mit energiereichen Licht, z. B. UV-Licht, oder mit Elektronenstrahlen. Geeignet sind dazu z. B. UV-Strahler mit einem Wellenlängenbereich von 240 bis 400 nm und einer Leistung von 50 bis 240 W/cm.

Im Falle von Elektronenstrahlen werden keine Photoinitiatoren benötigt.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Verbindung in den strahlungshärtbaren Massen bewirkt eine gute Auftragbarkeit und einen guten Verlauf auf den zu beschichtenden Substraten.

Die erhaltenen Beschichtungen zeigen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine gute Elastizität und Flexibilität.

Beispiele

Herstellungsbeispiele

A) 2,4-Diethyloktandiol-1,5-diacrylat

Ansatz:

326,0 g 2,4 Diethyloktandiol

237,6 g Acrylsäure (10% Überschuß)

193,0 g Cyclohexan

0,6 g H_3PO_2

0,6 g Triphenylphosphit

1,8 g MEHQ (Hydrochinonmonomethylether)

0,2 g $CuCl_2$

5,0 g H_2SO_4

Es wurden alle Einsatzstoffe zusammengegeben und auf Siedetemp. gebracht. Die Auskreiszeit des Wassers betrug ca. 5 Std. (Menge H_2O = 71 ml).

Das Produkt wurde mit 6 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung und 20 gew.-%iger Natronlauge gewaschen. Nach Abdampfen des Cyclohexans betrug die Ausbeute 82,7%. Die Viskosität des Produkts betrug 15 mPa · s.

B) 2,4-Diethyloktandiol-1,5-diacrylat ethoxyliert mit 3 EO

Ansatz:

252,2 g 2,4 Diethyloktandiol mit 3 Einheiten EO ethoxyliert

114,0 g Acrylsäure (10% Überschuß)

193,0 g Cyclohexan

0,4 g H_3PO_2

0,4 g Triphenylphosphit

0,7 g MEHQ

0,2 g CuCl₂

7,2 g p-Toluolsulfonsäure auch mit H₂SO₄ katalysierbar.

Es wurden alle Einsatzstoffe zusammengegeben und auf Siedetemp. gebracht. Innerhalb von 13 Std. wurden 22 ml Wasser (theor. 25,9 ml) ausgekreist.

Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter A).

Viskosität: 55 m Pa · s.

C) 2,4-Diethyloktandiol-1,5-diacrylat ethoxyliert mit 7 EO

Ansatz:

250,0 g 2,4 Diethyloctandiol mit 7 Einheiten EO ethoxyliert

74,8 g Acrylsäure (10% Überschuß)

193,0 g Cyclohexan

0,3 g H₃PO₂

0,3 g Triphenylphosphit

0,7 g MEHQ

0,2 g CuCl₂

6,4 g p-Toluolsulfonsäure auch mit H₂SO₄ katalysierbar.

Es wurden alle Einsatzstoffe zusammengegeben und auf Siedetemp. gebracht. Innerhalb 13 Std. 13 ml Wasser (theor. 17,2 ml) ausgekreist.

Aufarbeitung erfolgte wie unter A).

Viskosität: 55 m Pa · s.

Anwendungstechnische Prüfung

2,4-Diethyloktandiol-1,5-diacrylat (DEODDA) wurde mit unterschiedlichen Mengen eines Epoxidacrylats gemischt und mit 4 Gew.-Teilen Irgacure 500 als Photoinitiator, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Gemischs versetzt. Zum Vergleich wurde das gleiche Epoxidacrylat mit anderen Reaktivverdünnern gemischt und zwar mit Tripropylenglycoldiacrylat (TPGDA) und mit Hexandioldiacrylat (HDDA).

Die Mischung wurde in einer Schichtdicke von 100 µm auf Bonderblech aufgetragen und mit einer Gesamtenergie von 400 mJ/cm² UV-Licht bestrahlt.

Nach der Bestrahlung wurde die Erichsentiefung nach DIN 53 156 bestimmt, sie ist ein Maß für die Flexibilität, Elastizität. Die Angabe erfolgt in Millimeter (mm), wobei hohe Werte hohe Flexibilität bedeuten.

Ergebnisse sind in der Tabelle aufgelistet.

	Gew. - Teile	Erichsentiefung
EPA/DEODDA	50/50	4,5
	60/40	4,4
EPA/HDDA	50/50	3,7
	60/40	3,2
EPA/HDDA	50/50	2,0
	60/40	3,1

EPA: Bisphenol-A-diglycidether-diacrylat

Patentansprüche

- Verbindung aus einem Alkohol a) und einer mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b), **dadurch gekennzeichnet**, daß Alkohol a) ausgewählt ist aus 2,4-Diethyloctan-1,5-diol oder dessen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemische alkoxylierten Derivate und es sich bei mindestens einer der mit dem Alkohol reaktiven Komponenten b) um eine organische Verbindung b₁) mit bis zu 30 C-Atomen und mindestens einer ethylenisch ungesättigten, radikalisch oder kationisch copolymerisierbaren Gruppe handelt.
- Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkoxyierungsgrad der OH-Gruppen des 2,4-Diethyloctan-1,5-diols jeweils 0 bis 10 beträgt.
- Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der organischen Verbindung b₁) um Acrylsäure oder Methacrylsäure handelt.
- Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung um einen Monoester, Diester, Monovinylether oder Divinylether handelt.
- Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Reaktivverdünner in strahlungshärtbaren Massen.
- Strahlungshärtbare Massen, enthaltend eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.
- Verfahren zur Strahlungshärtung von radikalisch oder kationisch polymerisierbaren Massen, dadurch gekennzeichnet, daß die Massen eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 enthalten.

- Leerseite -

Radiation-curable compounds based on 2,4-diethyloctanediol

Conventionally, free-radically or cationically copolymerizable compounds are used as coating compositions. Those suitable in principle are compounds of high, or relatively high, molecular mass which following application can easily be cured, for example by irradiation with high-energy light, to give coatings having satisfactory mechanical properties. However, the viscosity of these compounds must not be too high, since it must ensure ease of application and good distribution on the surface that is to be coated. For this reason, it is common to use low molecular mass, free-radically or cationically polymerizable compounds as reactive diluents in a mixture with compounds of higher molecular mass in order to both ensure good flow of the coating compositions and good mechanical properties, such as hardness and elasticity, in the cured coating.

It is therefore an object of the invention to provide compounds suitable as reactive diluents in polymerizable compositions, especially radiation-curable compositions.

We have found that this object is achieved by compounds formed from an alcohol a) and from one or more components b) reactive with the alcohol, wherein alcohol a) is selected from 2,4-diethyloctane-1,5-diol and derivatives thereof alkoxylated with ethylene oxide, propylene oxide or mixtures thereof, and at least one of the components b) reactive with the alcohol is an organic compound b₁) having up to 30 carbons and at least one ethylenically unsaturated, free-radically or cationically copolymerizable group.

We have also found radiation-curable compositions which comprise these compounds, and the use of these compounds as reactive diluents.

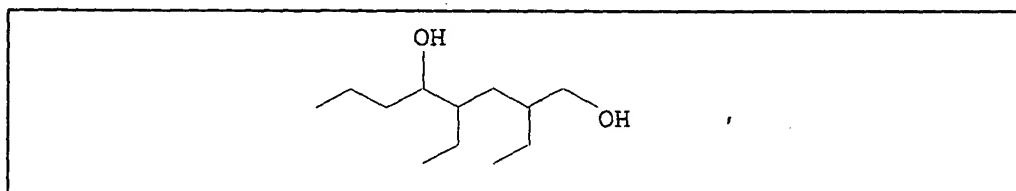
The novel compound is a product of the reaction of the alcohol a) with component b), it being possible for both or just one of the hydroxyls of the alcohol a) to be reacted with b).

In the reaction product preferably both hydroxyls of the alcohol a) have reacted with the organic compound b₁).

Also suitable are compounds where only one of the hydroxyls is reacted with the organic compound b₁).

Other suitable compounds are those where one of the hydroxyls of the alcohol a) has reacted with the organic compound b₁) and the other hydroxyl has reacted with a noncopolymerizable organic compound having preferably likewise up to 30 carbons, in particular up to 15 carbons. Examples of the latter compound are saturated aliphatic or aromatic carboxylic acids which form an ester with the hydroxyl of a), or aliphatic or aromatic epoxy compounds which form a b-hydroxy compound with the hydroxyl.

The alcohol a) is 2,4-diethyloctane-1,5-diol of the formula



whose hydroxyls may have been alkoxyated with ethylene oxide (EO) or with propylene oxide (PO) or with mixtures thereof.

The degree of alkoxylation of the hydroxyls, defined as the number of EO and PO units per hydroxyl, is preferably from 0 to 10, in particular from 0 to 5 and, with particular preference, from 0 to 3.

2,4-Diethyloctane-1,5-diol is known per se, for example from JP 05229973.

As is known, the alkoxyated derivatives can be obtained by reacting 2,4-diethyloctane-1,5-diol with the desired amounts of ethylene or propylene oxide.

b₁) is preferably a carboxylic acid, a carbonyl halide or a carboxylic anhydride, which reacts with the alcohol a) to form an ester or diester.

b₁) may also be acetylene or acetylene derivatives, which react with a) to give the corresponding vinyl ethers.

b₁) is preferably an organic compound of not more than 20 carbons, and with particular preference not more than 15 carbons.

The organic compound b₁) may contain one or more, for example two or three, ethylenically unsaturated, free-radically or cationically

copolymerizable groups; preferably, b_1) contains one such group.

b_1) is preferably acrylic, methacrylic, itaconic or maleic acid or acetylene.

Depending on the chemical nature of b) and/or b_1), preparation of the novel compound from a) and b) takes place by customary esterification or vinylation.

Preferred novel compounds are:

2,4-diethyloctane-1,5-diol divinyl ether, 2,4-diethyloctane-1,5-diol diacrylate, 2,4-diethyloctane-1,5-diol dimethacrylate, and the corresponding acrylic and/or methacrylic esters of the alkoxyated alcohol a) where the degree of alkoxylation of the OH groups can in each case be from 0 to 3 and where preferably 1 to 3 alkoxy groups are present in total in the compound.

The novel compound is suitable as a reactive diluent in radiation-curable compositions in which curing (polymerization) of the free-radically or cationically polymerizable compounds can take place photochemically.

The content of the novel compound in these compositions can be from 0.5 to 100 % by weight, based on the overall amount of the polymerizable compounds.

The proportion of the novel compound is preferably not less than 1 % by weight, with particular preference not less than 5 % by weight, and not more than 70 % by weight, with particular preference not more than 50 % by weight, based on the overall amount of free-radically polymerizable compounds in these compositions.

Examples of other suitable polymerizable compounds in the above compositions include compounds having an ethylenically unsaturated copolymerizable group.

Examples which may be mentioned are C_1 - C_{20} -alkyl (meth)acrylates, vinylaromatic compounds having up to 20 carbons, vinyl esters of carboxylic acids having up to 20 carbons, vinyl alcohols, ethylenically unsaturated nitriles, vinyl ethers of C_1 - C_{10} alcohols and C_2 - C_8 aliphatic hydrocarbons with 1 or 2 double bonds.

Preferred alkyl (meth)acrylates are those with a C₁-C₁₀-alkyl, such as methyl methacrylate and methyl, n-butyl, ethyl and 2-ethylhexyl acrylate.

Also suitable, in particular, are mixtures of alkyl (meth)acrylates.

Examples of vinyl esters of C₁-C₂₀ carboxylic acids are vinyl laurate, stearate, propionate and acetate, vinyl alcohol as well being obtained therefrom by hydrolysis.

Examples of suitable vinyl aromatic compounds are vinyltoluene, a-butylstyrene, 4-n-butylstyrene, 4-n-decylstyrene and, preferably, styrene.

Examples of nitriles are acrylonitrile and methacrylonitrile.

Examples of suitable vinyl ethers are vinyl methyl, isobutyl, hexyl and octyl ether.

C₂-C₈ nonaromatic hydrocarbons with one or two olefinic double bonds which may be mentioned are butadiene, isoprene, and also ethylene, propylene and isobutylene.

Preferred further polymerizable compounds are those with two or more polymerizable, ethylenically unsaturated groups, especially (meth)acrylate compounds.

Suitable (meth)acrylate compounds contain 2 to 20, preferably 2 to 10 and, with particular preference, 2 to 6 copolymerizable, ethylenically unsaturated double bonds.

The number-average molecular weight M_n of these (meth)acrylate compounds B) is preferably below 15,000, more preferably below 5000 and, with particular preference, below 3000 g/mol and more than 180 g/mol (as determined by gel permeation chromatography with polystyrene as standard and tetrahydrofuran as eluent).

Possible (meth)acrylate compounds are (meth)acrylates and, in particular, acrylates of polyfunctional alcohols, especially those which other than the hydroxyls contain no other functional groups, or at best ether groups. Examples of such alcohols are bifunctional alcohols, such as ethylene glycol, propylene glycol and their counterparts with higher degrees of condensation, such as diethylene

glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, etc., butanediol, pentanediol, hexanediol, neopentyl glycol, alkoxyated phenolic compounds, such as ethoxyated and/or propoxyated bisphenols, cyclohexanedimethanol, alcohols with a functionality of three or more, such as glycerol, trimethylolpropane, butanetriol, trimethylolethane, pentaerythritol, ditrimethylolpropane, dipentaerythritol, sorbitol, mannitol and the corresponding alkoxyated alcohols, especially ethoxyated and propoxyated alcohols.

The alkoxylation products can be obtained in a known manner by reacting the above alcohols with alkylene oxides, especially with ethylene or propylene oxide. The degree of alkoxylation per hydroxyl is preferably from 0 to 10; in other words, 1 mol of hydroxyl can preferably be alkoxyated with up to 10 mol of alkylene oxides.

Other possible (meth)acrylate compounds are polyester (meth)acrylates, which are the (meth)acrylic esters of polyesterols.

Examples of suitable polyesterols are those which can be prepared by esterifying polycarboxylic acids, preferably dicarboxylic acids, with polyols, preferably diols. The starting materials for such hydroxyl-containing polyesters are known to the skilled worker. Preferred dicarboxylic acids used are succinic, glutaric, adipic, sebacic and o-phthalic acid, their isomers and hydrogenation products, and also esterifiable derivatives, such as anhydrides or dialkyl esters, of said acids. Suitable polyols are the abovementioned alcohols, preferably ethylene glycol, 1,2- and 1,3-propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, cyclohexanedimethanol and also polyglycols of the ethylene glycol and propylene glycol type.

Polyester (meth)acrylates can be prepared in two or more stages or else in a single stage, as described in EP 279 303, for example, from acrylic acid, polycarboxylic acid and polyol.

Examples of further possible (meth)acrylate compounds are epoxy or urethane (meth)acrylates.

Epoxy (meth)acrylates, for example, are those compounds as obtainable by reacting epoxidized olefins or poly- or mono- or diglycidyl ethers, such as bisphenol A diglycidyl ether, with (meth)acrylic acid.

The reaction is known to the skilled worker and is described, for example, in R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984.

The urethane (meth)acrylates are, in particular, reaction products of hydroxyalkyl (meth)acrylates with poly- or diisocyanates (see again R. Holmann, op. cit.).

It is of course also possible to employ mixtures of different compounds, especially mixtures of the above (meth)acrylate compounds.

Examples of further suitable polymerizable compounds are unsaturated polyester resins, consisting essentially of polyols, especially diols, and polycarboxylic acids, especially dicarboxylic acids, where one of the esterification components contains a copolymerizable, ethylenically unsaturated group. Examples of such compounds are maleic or fumaric acid or maleic anhydride.

The novel compounds are particularly suitable as reactive diluents for radiation-curable compositions based on epoxy acrylates, for example bisphenol A diglycidyl ether diacrylate.

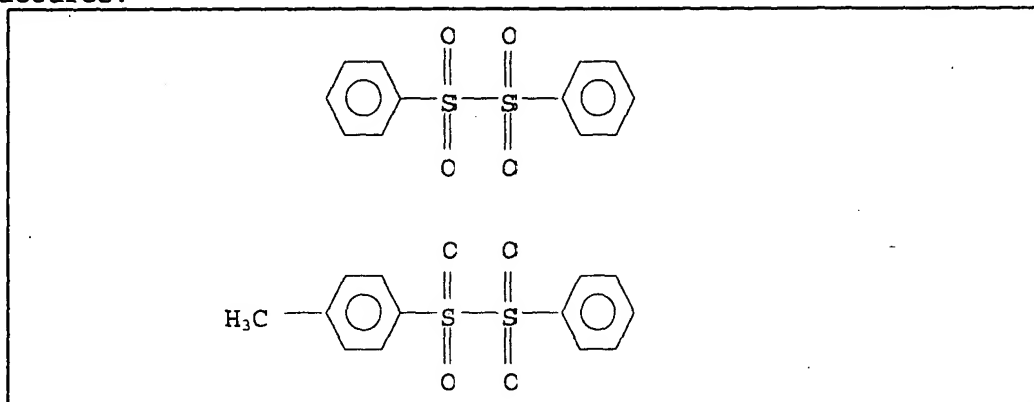
In the case of radiation curing by UV light a photoinitiator is preferably added to the radiation-curable compositions.

The overall amount of photoinitiator is preferably from 0.1 to 10 % by weight, with particular preference from 0.5 to 5 % by weight, based on the overall amount of the free-radically or cationically polymerizable compounds in these compositions.

Examples of suitable photoinitiators for the free-radical polymerization are benzophenone and derivatives thereof, examples being alkylbenzophenones, halomethylated benzophenones, Michler's ketone, and also benzoin and benzoin ethers, such as ethyl benzoin ether, benzil ketals, such as benzil dimethyl ketal, acetophenone derivatives, such as hydroxy-2-methyl-1-phenyl- propan-1-one and hydroxycyclohexyl phenyl ketone, anthraquinone and its derivatives, such as methyl anthraquinone and, in particular, acylphosphine oxides, for example Lucirin TPO (2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide) and bisacylphosphine oxides.

Photoinitiators for the cationic polymerization give acids on irradiation with UV light; examples which may be mentioned include

aryldiazonium, aryliodonium or arylsulfonium salts, disulfones, diazo disulfones, imido triflates and benzoin tosylates of the following structures:



Mention may also be made, by way of example, of p-methoxybenzenediazonium hexafluorophosphate, benzenediazonium tetrafluoroborate, toluenediazonium tetrafluoroarsenate, diphenyliodonium hexafluoroarsenate, triphenylsulfonium hexafluorophosphate, benzenesulfonium hexafluorophosphate, toluenesulfonium hexafluorophosphate or Degacure KI85 (bis[4-diphenylsulfoniophenyl] sulfide bis-hexafluorophosphate), isoquinolinium salts, phenylpyridinium salts or picolinium salts, for example N-ethoxyisoquinolinium hexafluorophosphate, N-ethoxy-4-phenylpyridinium hexafluorophosphate or N-ethoxy-2-picolinium hexafluorophosphate. Also suitable are ferrocenium salts (for example, Irgacure 261 from Ciba) or titanocenes.

To produce coatings, the radiation-curable compositions are applied to the substrates that are to be coated, consisting for example of wood, paper, plastic or metal, and may include the additives customary for the particular application, for example leveling agents, reinforcers, pigments or fillers.

Examples of possible uses which may be mentioned are as protective coatings, paints or adhesives.

Radiation curing takes place with high-energy light, such as UV light, or with electron beams. Suitable sources for this purpose are, for example, UV lamps having a wavelength range from 240 to 400 nm and an output of from 50 to 240 W/cm.

In the case of electron beams, no photoinitiators are required.

The presence of the novel compound in the radiation-curable compositions makes for ease of application and good leveling of the substrates that are to be coated.

The resulting coatings have good mechanical properties - in particular, good elasticity and flexibility.

Examples

Preparation examples

A) 2,4-diethyl-1,5-octanediol diacrylate

Batch: 326.0 g of 2,4-diethyloctanediol
237.6 g of acrylic acid (10% excess)
193.0 g of cyclohexane
0.6 g of H_3PO_2
0.6 g of triphenyl phosphite
1.8 g of MEHQ (hydroquinone monomethyl ether)
0.2 g of CuCl_2
5.0 g of H_2SO_4

All starting materials were combined and brought to boiling temperature. The time for removal of the water was about 5 h (amount of H_2O = 71 ml).

The product was washed with 6 % strength by weight aqueous sodium chloride solution and with 20 % strength by weight sodium hydroxide solution. Evaporation of the cyclohexane gave a yield of 82.7 %. The viscosity of the product was 15 m Pas.

B) 2,4-diethyl-1,5-octanediol diacrylate ethoxylated with 3 EO

Batch: 252.2 g of 2,4-diethyloctanediol ethoxylated with 3 EO units
114.0 g of acrylic acid (10% excess)
193.0 g of cyclohexane
0.4 g of H_3PO_2
0.4 g of triphenyl phosphite
0.7 g of MEHQ
0.2 g of CuCl_2

7.2 g of p-toluenesulfonic acid, also catalyzable with H_2SO_4

All starting materials were combined and brought to boiling temperature. Over the course of 13 h 22 ml of water (theoretical 25.9 ml) were removed.

Subsequent processing was as under A).

Viscosity: 55 m Pas.

C) 2,4-diethyloctanediol-1,5-diacrylate ethoxylated with 7 EO

Batch: 250.0 g of 2,4-diethyloctanediol ethoxylated with 7 EO units

74.8 g of acrylic acid (10% excess)

193.0 g of cyclohexane

0.3 g of H_3PO_2

0.3 g of triphenyl phosphite

0.7 g of MEHQ

0.2 g of CuCl_2

6.4 g of p-toluenesulfonic acid, also catalyzable with H_2SO_4

All starting materials were combined and brought to boiling temperature. Over the course of 13 h 13 ml of water (theoretical 17.2 ml) were removed.

Subsequent processing was as under A).

Viscosity: 55 m Pas

Performance testing

2,4-Diethyl-1,5-octanediol diacrylate (DEODDA) was mixed with different amounts of an epoxy acrylate, and 4 parts by weight of Irgacure 500, based on 100 parts by weight of the mixture, were added as photoinitiator. For comparison, the same epoxy acrylate was mixed with other reactive diluents, namely tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) and hexanediol diacrylate (HDDA).

The mixture was applied to a Bonder metal panel in a coat thickness of 100 μm and was irradiated with a total dose of 400 mJ/cm^2 of UV light.

Following irradiation, the Erichsen indentation was measured in accordance with DIN 53156: this is a measure of the flexibility and elasticity. The result is given in millimeters (mm), high values denoting high flexibility.

The results are listed in the table.

	parts by weight	Erichsen indentation
EPA/DEODDA	50/50	4.5
	60/40	4.4
EPA/HDDA	50/50	3.7
	60/40	3.2
EPA/HDDA	50/50	2.0
	60/40	3.1

EPA: bisphenol A diglycidyl ether diacrylate

We claim:

1. A compound formed from an alcohol a) and from one or more components b) reactive with the alcohol, wherein alcohol a) is selected from 2,4-diethyloctane-1,5-diol and derivatives thereof alkoxyated with ethylene oxide, propylene oxide or mixtures thereof, and at least one of the components b) reactive with the alcohol is an organic compound b₁) having up to 30 carbons and at least one ethylenically unsaturated, free-radically or cationically copolymerizable group.
2. A compound as claimed in claim 1, wherein the degree of alkylation of the OH groups of the 2,4-diethyloctane-1,5-diol is in each case from 0 to 10.
3. A compound as claimed in claim 1 or 2, wherein the organic compound b₁) is acrylic or methacrylic acid.
4. A compound as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the compound is a mono- or diester or a mono- or divinyl ether.
5. The use of a compound as claimed in any of claims 1 to 4 as a reactive diluent in a radiation-curable composition.
6. A radiation-curable composition comprising a compound as claimed in any of claims 1 to 4.
7. A process for the radiation-curing of free-radically or cationically polymerizable compositions, wherein the compositions comprise a compound as claimed in any of claims 1 to 4.

Radiation-curable compounds based on 2,4-diethyloctanediol

Abstract

In a compound formed from an alcohol a) and from one or more components b) reactive with the alcohol, alcohol a) is selected from 2,4-diethyloctane-1,5-diol and derivatives thereof alkoxylated with ethylene oxide, propylene oxide or mixtures thereof, and at least one of the components b) reactive with the alcohol is an organic compound b₁) having up to 30 carbons and at least one ethylenically unsaturated, free-radically or cationically copolymerizable group.